

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-077467

(43)Date of publication of application : 24.03.1998

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
C08J 7/06  
H05B 33/10  
// C08G 61/02

(21)Application number : 08-234109

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 04.09.1996

(72)Inventor : ONISHI TOSHIHIRO  
TSUCHIDA YOSHIHIKO  
OSADA TAKENORI

## (54) PRODUCTION OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

### (57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for commercially producing an organic electroluminescence element having a large area on a large scale.

**SOLUTION:** This method is an improved method for the production of an organic electroluminescence element having a luminescent layer between an anode and a cathode which is formed on a surface of a polymer film and is transparent or translucent. This method comprises producing continuously a film of a luminescent material containing a luminescent polymer which has recurring units represented by the formula:  $-Ar-CR=CR'-$  wherein Ar is a divalent aromatic hydrocarbon group or a heterocyclic group each having from 4 to 20 carbon atoms participating in conjugated bonding, and each of R and R' independently represents a member selected from the group consisting of a hydrogen atom, a 1-20C alkyl group, a 6-20C aryl group, a 4-20C heterocyclic group and cyano group, in an amount of 50 mole % or more based on the total recurring units in the polymer, and which has a number average molecular weight of 103 to 107.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-77467

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K	11/06		C 0 9 K	11/06 Z
C 0 8 J	7/06		C 0 8 J	7/06 Z
H 0 5 B	33/10		H 0 5 B	33/10
// C 0 8 G	61/02		C 0 8 G	61/02

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-234109

(71) 出願人 000002093

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月 4 日

住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

(72) 発明者 大西 敏博  
茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 土田 良彦  
茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 長田 剛規  
茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 大面積の有機エレクトロルミネッセンス素子を低コストで工業的に量産できる製造方法を提供する。

【解決手段】 高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、下記式(1)で示される繰り返し単位を、全繰り返し単位の50モル%以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

$-Ar-CR=CR'-$  (1)

〔ここで、Arは、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基である。R、R'は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、下記式(1)で示される繰り返し単位を、全繰り返し単位の50モル%以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【化1】 $-Ar-CR=CR'-\cdots\cdots(1)$

〔ここで、Arは、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基である。R、R'は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

【請求項2】高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、請求項1記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程と、陰極を成膜する工程とをこの時間順に有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項3】高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムの陽極側の上に、正孔輸送層を連続的に成膜する工程、請求項1記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項4】高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、請求項1記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、電子輸送層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項5】高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムの陽極側の上に、正孔輸送層を連続的に成膜する工程、請求項1記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、電子輸送層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有することを特徴とする有機エレクトロルミ

ネッセンス素子の製造方法。

【請求項6】高分子発光層が熔融液または溶液から塗工されることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項7】導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムがロールで供給されることを特徴とする請求項3ないし5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項8】正孔輸送層を溶液から連続的に成膜する工程と高分子発光層が溶液から塗工される工程とが連続していることを特徴とする請求項3または5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項9】表面に導電性を示す透明または半透明電極を有する長尺の高分子フィルムがロールで供給され、かつ該透明または半透明電極の一部を被覆する層を形成する工程を有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項10】マイクログラビアコート法、グラビアコート法、パーコート法、ロールコート法、ワイアーパーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法およびオフセット印刷法からなる群より選ばれる塗工方法にて高分子発光層を溶液から連続塗工することを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子蛍光体を用いて作成される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子とすることがある。）の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】無機蛍光体を発光材料として用いた無機EL素子（以下、無機EL素子とすることがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。近年、Tangらは有機蛍光色素を発光層とし、これと電子写真の感光体等に用いられている有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する有機EL素子を作製した（特開昭59-194393号公報）。有機EL素子は、無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があることから素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている〔ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス（Jpn. J. Appl. Phys.）第27巻、L269頁（1988年）〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジクス（J. Appl. Phys.）第65巻、3610頁（1989年）〕。

【0003】これまでに、発光層に用いる材料としては、低分子量の有機蛍光色素が一般に用いられており、高分子量の発光材料としては、WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ (Appl. Phys. Lett.) 第58巻、1982頁 (1991年) などで提案されていた。WO9013148号公開明細書の実施例には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行なうことにより共役系高分子に変換されたポリ (p-フェニレンビニレン) 薄膜が得られることおよびそれを用いたEL素子が開示されている。また、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特徴を有する共役系高分子が例示されている。アプライド・フィジックス・レターズ (Appl. Phys. Lett.) 第58巻、1982頁 (1991年) にも、溶媒に可溶な高分子発光材料およびそれを用いて作成した有機EL素子が記載されている。また、可撓性のある有機EL素子も報告されている。例えば、特開平6-124785号公報には、基板である高分子フィルム上に透明導電性膜からなる電極を形成し、この電極を陽極とし、対向する陰極との間に有機化合物からなる発光層を含む単一または複数層を設けることにより得られた可撓性のある有機EL素子が開示されている。この従来公知の有機EL素子は、高分子フィルム基板のITO上の突起の個数を減少させることで、高い発光効率を達成した。また、[ネイチャー (nature) 第357巻、477頁 (1992年)] では、ポリアニリンを透明導電膜として成膜したポリエステルフィルムの上に、発光高分子であるポリ (2-メトキシ、5- (2'-エチルヘキシオキシ) -1, 4-フェニレンビニレン) (以下MEH-PPVと記すことがある。) 溶液をスピナーで塗布後、カルシウム陰極を真空中で蒸着し、可撓性有機EL素子を報告している。

【0004】しかしながら、これまで報告された多くの有機エレクトロルミネッセンス素子では、その製造に際して基板としてガラスを用いているため、割れやすく耐衝撃性に劣るという欠点を持っていた。

【0005】また、上記従来技術文献に記載の低分子色素である有機化合物を発光材料として、蒸着法によって作製する可撓性有機EL素子の製法や、発光高分子MEH-PPVを発光材料として、スピナーによる塗工法によって成膜、作製する可撓性有機EL素子の製法は、大面積の高分子フィルム上に成膜するには、製造コストが高く、また製造方法が技術的に困難なため素子の特性が安定しないなど工業化には、不利なプロセスであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、可撓性のある高分子フィルムを基板として用い、高分子蛍光体を用いて高輝度、高発光効率、低駆動電圧の特徴を損なわずに、大面積の有機エレクトロルミネッセンス素子

を低コストで工業的に量産できる製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、このような事情をみて、高分子蛍光体を発光層として用い、高分子フィルムを基板として用いた有機EL素子を製造する方法を鋭意検討した結果、ポリアリーレンビニレン系高分子蛍光体を含む発光層を連続的に成膜することにより可撓性のある有機EL素子が安定に得られ、大面積の発光層が容易に作製可能であり、従って安価なプロセスで大面積の有機EL素子が得られることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明は、〔1〕高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、下記式

(1) で示される繰返し単位を、全繰返し単位の50モル%以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に係るものである。

【化2】 $-Ar-CR=CR'-\dots\dots(1)$

〔ここで、Arは、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基である。R、R'は、それぞれ独立に水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数4~20の複素環化合物およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

また、本発明は、〔2〕高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程と、陰極を成膜する工程とをこの時間順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に係るものである。

【0009】また、本発明は、〔3〕高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムの陽極側の上に、正孔輸送層を連続的に成膜する工程、

〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に係るものである。また、本発明は、〔4〕高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、電子輸送層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜

する工程をこの時間順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に係るものである。また、本発明は、〔5〕高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において、導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムの陽極側の上に、正孔輸送層を連続的に成膜する工程、〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、電子輸送層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有する有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法に係るものである。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の有機EL素子の製造方法について詳細に説明する。本発明により得られる有機EL素子としては、高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に少なくとも発光層を有するものが挙げられる。該高分子フィルムは、有機EL素子における基板として用いられる。また、該発光層は、前記式(1)で示される繰返し単位を、全繰返し単位の50モル%以上含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ である高分子発光体を含むことを特徴とする。本発明の有機EL素子の製造方法は、該高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程を含むことを特徴とする(発明

〔1〕)。また、本発明の有機EL素子の製造方法は、

〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程と、陰極を成膜する工程とをこの時間順に有することを特徴とする(発明〔2〕)。すなわち、該発光層を連続的に成膜する工程と、陰極を成膜する工程とをこの順に時系列に有することを特徴とする。

【0011】さらに、本発明により得られる有機EL素子としては、高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に、少なくとも正孔輸送層と発光層とを有するものが挙げられる。本発明の有機EL素子の製造方法は、導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムの陽極側の上に、正孔輸送層を連続的に成膜する工程、〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有することを特徴とする(発明〔3〕)。このとき、正孔輸送層は該発光層に隣接することが好ましい。さらに、本発明により得られる有機EL素子としては、高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に、少なくとも発光層と電子輸送層とを有するものが挙げられる。本発明の有機EL素子の製造方法は、〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、電子輸送層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有することを特徴とする(発明〔4〕)。このとき、電子輸送層は該

発光層に隣接することが好ましい。

【0012】さらに、本発明により得られる有機EL素子としては、高分子フィルムの表面に形成された導電性を示す透明または半透明陽極と陰極との間に、少なくとも正孔輸送層と発光層と電子輸送層とを有するものが挙げられる。本発明の有機EL素子の製造方法は、導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムの陽極側の上に、正孔輸送層を連続的に成膜する工程、〔1〕記載の高分子発光体を含む発光層を連続的に成膜する工程、電子輸送層を連続的に成膜する工程、および陰極を成膜する工程をこの時間順に有することを特徴とする(発明〔5〕)。

【0013】さらに、上記いずれの場合においても、高分子発光層の成膜方法としては、発光層の材料の溶解液、溶液または混合液を使用して、塗工により連続的に成膜する方法が好ましい。また、発明〔3〕ないし

〔5〕において、導電性を示す透明または半透明陽極を表面に有する高分子フィルムがロールで供給されることが好ましい。また、発明〔3〕または〔5〕において、正孔輸送層を溶液から連続的に成膜する工程と高分子発光層が溶液から塗工される工程とが連続していることが好ましい。また、上記いずれの場合においても、表面に導電性を示す透明または半透明電極を有する長尺の高分子フィルムがロールで供給され、かつ該透明または半透明電極の一部を被覆する層を形成する工程を有することが好ましい。

【0014】また、本発明において、高分子発光層を溶液から連続塗工する方法としては、均一な薄膜を連続的に形成できる方法であればよいが、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法およびオフセット印刷法からなる群より選ばれる方法が好ましい。

【0015】発光層の膜厚としては、好ましくは1nm $\sim$ 1 $\mu$ m、さらに好ましくは2nm $\sim$ 500nmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには、該膜厚として5 $\sim$ 200nmの範囲が好ましい。なお、発光層を塗工法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、発光層形成後に、減圧または不活性雰囲気下、好ましくは30 $\sim$ 300 $^{\circ}$ C、さらに好ましくは60 $\sim$ 300 $^{\circ}$ Cの温度で加熱乾燥することが望ましい。

【0016】また、本発明において、正孔輸送層や電子輸送層を溶液から連続塗工する方法としても、前記の発光層を溶液から連続塗工する方法が同様に挙げられる。さらに、該発光層に電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用してもよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。また、電荷輸送材料を発光層に混合して使用する場合、電荷輸送材料の使用量は使用する化合物の種類等によっても異なるので、十分な成膜性と

発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光材料に対して1~40重量%であり、さらに好ましくは2~30重量%である。また、高分子化合物と電荷輸送材料とを溶液状態または熔融状態で混合し分散させた後のマイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、フレキシ印刷法、オフセット印刷法を用いることができる。混合する高分子化合物としては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。また、粉末状態からの真空蒸着法により成膜を行ってもよい。

【0017】正孔輸送層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、正孔輸送層の膜厚は好ましくは1nm~1 $\mu$ m、さらに好ましくは2nm~500nm、特に好ましくは5~200nmである。

【0018】電子輸送層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電子輸送層の膜厚は、好ましくは1nm~1 $\mu$ m、さらに好ましくは2nm~500nm、特に好ましくは5~200nmである。

【0019】これらの有機層の形成前、または形成後に、絶縁層を設けてもよい。絶縁層の素材としては、光硬化樹脂、熱硬化樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン等の有機材料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>などの無機材料が挙げられるが、連続塗工中に形成する必要がある場合は、短時間で塗工、硬化により形成可能な光硬化樹脂や熱硬化樹脂がより好ましい。また、発光層や電荷輸送層は、1層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。また、絶縁層と正孔輸送層とを連続して作製してもよい。

【0020】本発明における塗工方法としては、前記に挙げた方法のうちマイクログラビアコート法、グラビアコート法、フレキシ印刷法がさらに好ましく、マイクログラビアコート法、グラビアコート法が特に好ましく、マイクログラビアコート法が最も好ましい。マイクログラビアコート法やグラビアコート法による塗工は大面積の高分子フィルムに短時間に塗工することが可能であり、その結果、低コストの製造方法が可能となるので好ましい。また、該塗工方法によれば1 $\mu$ m以下の薄膜を精度よく形成することが可能であるので、塗工膜厚を精度よく制御することが必要な有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法には適した塗工方法である。

【0021】有機層の塗工膜厚の制御方法は、高分子フィルムに溶液を塗工する際の塗工ロールの深度を制御することや、高分子発光体や電荷輸送層に用いる有機材料の溶液量を制御すること、高分子発光体や電荷輸送層に

用いる有機材料の溶液濃度を制御すること等によって行う。塗工ロールの深度は、5~300 $\mu$ mが好ましく、5~200 $\mu$ mがさらに好ましく、5~150 $\mu$ mが特に好ましい。高分子発光層や電荷輸送層に用いる有機材料の溶液濃度は、0.1~20重量%が好ましく、0.1~5重量%がさらに好ましい。

【0022】次に、塗工に用いる溶媒について説明する。高分子蛍光体の良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示され、好ましくは、塩化メチレン、トルエンである。正孔輸送層上に積層する場合には、正孔輸送性有機材料の溶解度の低い溶媒により高分子蛍光体を溶解することが好ましい。また、高分子蛍光体により形成された発光層上に電子輸送層を積層する場合には、電子輸送性の有機材料を溶解する溶媒は、高分子蛍光体の溶解度が低いことが好ましい。また、熱や光による架橋反応や、可溶性中間体を塗工後、熱や光により不溶性の高分子に変換する方法により、先に塗工した層が不溶化処理できる場合は、より容易に積層することができる。

【0023】次に、本発明の有機EL素子の製造方法において、用いる部材について説明する。本発明において、基板として的高分子フィルムに用いられる高分子材料は、フィルム成型可能であれば特に限定されないが、透明性が高く、耐溶媒性、耐熱性の比較的高い高分子材料が好ましい。このような条件を満たす高分子材料としては、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリフッ化ビニル(PFV)、ポリアクリレート(PA)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、非晶質ポリオレフィン、またはフッ素系樹脂等が挙げられ、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリアクリレート(PA)が好ましい。これらの高分子材料から得られるフィルムは、可撓性を高めるため、機械的強度を保つ範囲で、膜厚を可能な限り薄くすることが好ましい。高分子フィルムの膜厚は、好ましくは1 $\mu$ m~1mm、さらに好ましくは2 $\mu$ m~1000 $\mu$ m、特に好ましくは10 $\mu$ m~200 $\mu$ mである。該高分子フィルムにはガスバリアー性の有機または無機材料膜が積層されていてもよい。

【0024】本発明において、高分子フィルムの表面に作成される陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、ZnO、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜や、金、白金、銀、銅等が用いられ、インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、ZnO、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)が好ましい。作製方法としては、真空蒸着

法、スパッター法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンなどの有機の透明導電膜を用いてもよい。

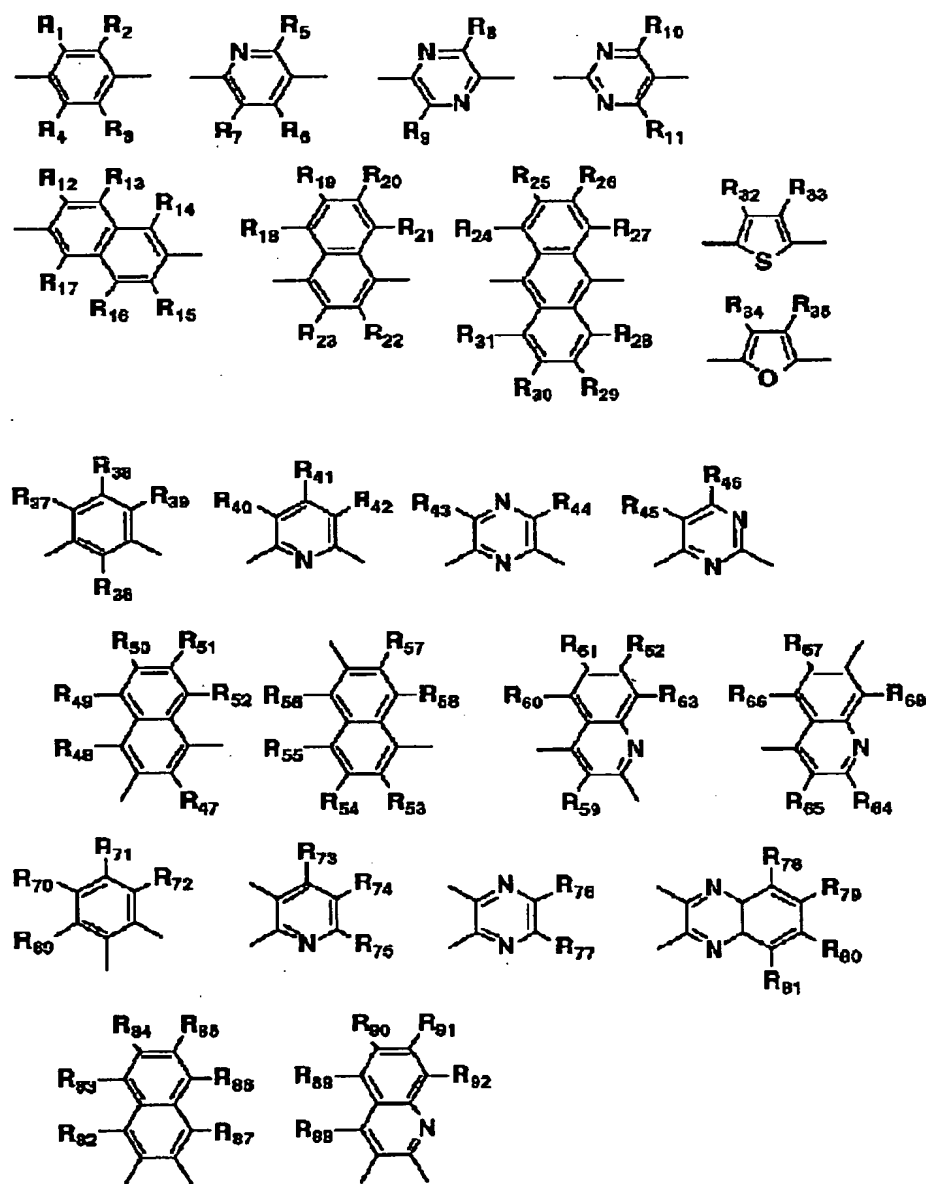
【0025】本発明における有機EL素子の発光層に含まれる高分子蛍光体は、ポリアリーレンビニレンおよびその誘導体であり、前記式(1)で示される繰り返し単位を全繰り返し単位の50モル%以上含む重合体である。繰り返し単位の構造にもよるが、式(1)で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の70%以上であることが好ましい。該高分子蛍光体は、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、2価の芳香族化合物基もしくはその誘導体、2価の複素環化合物基もしくはその誘導体、またはそれらを組み合わせて得られる基などを含んでもよい。また、式(1)で示され

る繰り返し単位や他の繰り返し単位が、エーテル基、エステル基、アミド基、イミド基などを有する非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。

【0026】本発明における高分子蛍光体において、式(1)のArとしては、共役結合に関与する炭素原子数が4個以上20個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基であり、化3に示す2価の芳香族化合物基もしくはその誘導体基、2価の複素環化合物基もしくはその誘導体基、またはそれらを組み合わせて得られる基などが例示される。

【0027】

【化3】



(R<sub>1</sub> ~ R<sub>92</sub>は、それぞれ独立に、水素、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；

炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；  
ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群が

ら選ばれた基である。)

【0028】これらのなかで、フェニレン基、置換フェニレン基、ビフェニレン基、置換ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、置換ナフタレンジイル基、アントラセン-9, 10-ジイル基、置換アントラセン-9, 10-ジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基、置換ピリジン-2, 5-ジイル基、チエニレン基または置換チエニレン基が好ましい。さらに好ましくは、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、ピリジン-2, 5-ジイル基またはチエニレン基である。

【0029】式(1)のR、R'が水素またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1~20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。アリール基としては、フェニル基、4-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、4-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。

【0030】溶媒可溶性の観点からは式(1)のArが、1つ以上の炭素数4~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群より選ばれた基を有していることが好ましい。

【0031】これらの置換基としては、以下のものが例示される。炭素数4~20のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。また、炭素数4~20のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。アルキルチオ基としては、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。

【0032】アリール基としては、フェニル基、4-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基、4-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示される。アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては2-チエニル基、2-ピロリル基、2-フリル基、2-, 3-または4-ピリジル基などが例示される。これら置換基の数

は、該高分子蛍光体の分子量と繰返し単位の構成によっても異なるが、溶解性の高い高分子蛍光体を得る観点から、これらの置換基が分子量600当たり1つ以上であることが好ましい。本発明に用いる高分子蛍光体の合成法としては、特に限定されず、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。

【0033】なお、本発明に用いる高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。また、薄膜からの発光を利用するので該高分子蛍光体は、固体状態で発光を有するものが好適に用いられる。

【0034】該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1wt%以上溶解させることができる。

【0035】本発明における高分子蛍光体は、分子量がポリスチレン換算で10<sup>3</sup>~10<sup>7</sup>であり、それらの重合度は繰返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰返し構造の合計数が、好ましくは4~10000、さらに好ましくは5~3000、特に好ましくは10~2000である。

【0036】これらの高分子蛍光体を有機EL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0037】有機EL素子作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

【0038】本発明において、高分子蛍光体と共に使用できる公知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号公報、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0039】さらに、発光層に例えば該高分子蛍光体以外の下記に述べる発光材料を混合使用してもよい。ま



た、該高分子蛍光体および／または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

【0040】本発明において、高分子蛍光体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリーールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等が例示され、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0041】これらの中で、発光層に用いる正孔輸送材料としては、トリフェニルジアミン誘導体、発光層に用いる電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、特に、正孔輸送材料としては、4, 4'-ビス(N(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル、電子輸送材料としては、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムが好ましい。これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0042】本発明において、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、公知のものが使用でき、低分子のピラゾリン誘導体、アリーールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等や、高分子のポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)およびその誘導体等が使用可能である。低分子の正孔輸送材料は単独で用いてもよいが、透明な高分子化合物に混合して用いてもよい。用いられる高分子化合物としては、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。溶液を用いて塗工する場合の正孔輸送層を溶解する溶媒としては、発光層の高分子蛍光

体に対して該溶媒の溶解度が低いことが好ましい。

【0043】本発明の高分子蛍光体とともに使用される電子輸送材料としては、公知のものが使用でき、電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。具体的には、特開昭63-70257号、同63-175860号公報、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0044】本発明において、電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましく、特に電子輸送材料としては、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウムが好ましい。

【0045】また、高分子化合物と電荷輸送材料とを溶液状態または熔融状態で混合し分散させた後のマイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法を用いることができる。混合する高分子化合物としては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子化合物として、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0046】また、発光パターンを形成するために、または電極形成のためのエッチングを不要にするために、これらの有機層の形成前、または形成後に、絶縁層を設けることが好ましい。絶縁層の素材としては、光硬化樹脂、熱硬化樹脂、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン等の有機材料、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>などの無機材料が挙げられるが、連続塗工中に形成する必要がある場合は、短時間で塗工、硬化により形成可能な光硬化樹脂や熱硬化樹脂がより好ましい。

【0047】次に、本発明で用いる陰極の材料としては、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-銀合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金またはグラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また陰極作製後、該有機EL素子を保護する保護層を装着していてもよい。

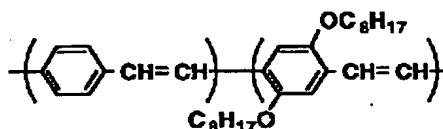
【0048】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

#### 実施例1

<高分子蛍光体1の合成> 2, 5-ジオクチルオキシ-*p*-キシリレンジブロミドをN, N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩47.75重量部、およびテレフタルアルデヒド6.7重量部を、エチルアルコールに溶解させた。5.8重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解、これにエタノールを加え再沈生成した。これを減圧乾燥して、重合体8.0重量部を得た。これを高分子蛍光体1という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体1の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。

【化4】



二つの繰り返し単位のモル比は、1:1であり、二つの繰り返し単位は交互に結合している。該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $1.0 \times 10^5$ であった。該高分子蛍光体1の構造については赤外吸収スペクトル、NMRで確認した。

【0049】<素子の作成および評価> 幅330mm、長さ50m、厚さ125 $\mu$ m、表面抵抗率300 $\Omega$ （尾池工業株式会社製、透明導電フィルム商品名テトライトCF、KB300N-125）のITO膜付ポリエチレンテレフタレートフィルム基板に、高分子蛍光体1の

1.0wt%トルエン溶液を、マルチパーパスコーター（康井精機社製）を用いてマイクログラビア法によって、幅300mm長さ30mにわたって50nmの厚みで成膜した。成膜後、フィルム塗工方向およびフィルム幅方向の膜厚分布は $\pm 5\%$ 以内であった。

【0050】更に、この塗工フィルムを減圧下80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下Alq<sub>3</sub>と記すことがある。）を0.1~0.2nm/sの速度で35nm蒸着した。その上に、リチウム-アルミニウム合金を40nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $8 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧8Vを印加したところ、電流密度24.3mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度212.4cd/m<sup>2</sup>の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、0.88cd/A（0.34lm/W）であり、基板を直径2cmの棒に巻き付けても非発光部分（ダークスポット）の発生はほとんどなかった。また1日窒素雰囲気下で保存後の輝度はほぼ電流密度に比例し、初期の効率からあまり低下していなかった。また、ELピーク波長は540nmで、高分子蛍光体1の薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており高分子蛍光体1よりのEL発光が確認された。

#### 【0051】実施例2

<素子の作成および評価> 幅330mm、長さ50m、厚さ100 $\mu$ m、表面抵抗率70 $\Omega$ （住友ベークライト株式会社製、透明導電フィルム商品名スミライトFST1349）のITO膜付ポリエーテルサルホンフィルム基板に、マルチパーパスコーター（康井精機社製）のマイクログラビア法によって、まずポリビニールカルバゾールの1.0wt%塩化メチレン溶液を塗工後、連続して高分子蛍光体1の1.0wt%トルエン溶液を塗工した。その結果、ITO膜付ポリエーテルサルホンフィルム基板幅300mm長さ30mにわたってポリビニールカルバゾールが50nmの厚みで、更にその上に高分子蛍光体1を50nmの厚みの2層構造の有機層が成膜された。成膜後、フィルム塗工方向およびフィルム幅方向の膜厚分布は $\pm 5\%$ 以内であった。

【0052】更に、この塗工フィルムを減圧下80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）を0.1~0.2nm/sの速度で35nm蒸着した。その上に、リチウム-アルミニウム合金を40nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $8 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧8Vを印加したところ、電流密度1.76mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度115.4cd/m<sup>2</sup>の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、6.5cd/A（2.5lm/W）であり、基板を直径2cmの棒に巻き付けても非発光部分（ダークスポット）の発生はほとんどな

かった。また1日窒素雰囲気下で保存後の輝度はほぼ電流密度に比例し、初期の効率からあまり低下していなかった。また、ELピーク波長は540nmで、高分子蛍光体1の薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており高分子蛍光体1よりのEL発光が確認された。

#### 【0053】比較例1

＜素子の作成および評価＞厚さ125 $\mu$ m、表面抵抗率300 $\Omega$ （尾池工業株式会社製透明導電フィルムテトライトCF、KB300N-125）のITO膜付ポリエチレンテレフタレートフィルム基板をA4サイズの大さに切断し、高分子蛍光体1の1.0wt%トルエン溶液を用い、バーコーターを用いて50nmの厚みで成膜した。成膜後、肉眼でむらなく均一に塗工できた領域は約15cm四方であった。この均一に塗工できた領域のフィルム塗工方向およびフィルム幅方向の膜厚分布は $\pm 5\%$ 以下であった。更に、この塗工フィルムを減圧下80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス（8-キノリノール）アルミニウム（Alq3）を0.1~0.2nm/sの速度で35nm蒸着した。その上に、リチウム-アルミニウム合金を40nm蒸着して有機EL素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて $8 \times 10^{-6}$ Torr以下であった。この素子に電圧8Vを印加したところ、電流密度23.5mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度202.6cd/m<sup>2</sup>の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、0.81cd/A（0.31lm/W）であり、基板を直径2cmの棒に巻き付けても非発光部分（ダークスポット）の発生はほとんどなかった。また1日窒素雰囲気下で保存後の輝度はほぼ電流密度に比例し、初期の効率からあまり低下していなかった。また、ELピーク波長は540nmで、高分子蛍光体1の薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており高分子蛍光体1よりのEL発光が確認された。

【0054】このように、実施例1および実施例2の連

続塗工によって、ポリエチレンテレフタレート（PET）またはポリエーテルサルフォン（PES）を基材として連続的に容易に均一な発光層膜が塗工可能である。またこの有機EL素子はガラス基板を用いた素子にはない可撓性を備えている上に、比較例にあげたバッチ式の塗工方式に比べ、広い面積にわたって均一な膜が容易に得られるため、素子の特性が安定し、製造コストが安いなど、工業化には適当なプロセスである。

#### 【0055】

【発明の効果】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、発光層の形成を連続塗工で行なっているため、大面積の塗工が短時間で可能であり、工業的に低コストのプロセスである。また、本発明により得られる有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板が可撓性のある高分子フィルムであるため耐衝撃性が高く、発光させながら有機EL素子を曲げたり、振れさせても、そのEL特性、すなわち高輝度、高発光効率、長寿命、低駆動電圧である特性は低下しない。したがって、該有機EL素子は、バックライトとしての曲面状や面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法において用いる装置の一例を示す概略図。

#### 【符号の説明】

- 1・・・正孔輸送材料溶液
- 2・・・発光材料溶液
- 3・・・マイクログラビアコート装置
- 4・・・ITO付き高分子フィルム
- 5・・・乾燥機
- 6・・・ポピン
- 7・・・ロール
- 8・・・容器

【図1】

